

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 34 12 482 A 1**

②① Aktenzeichen: P 34 12 482.9  
②② Anmeldetag: 3. 4. 84  
②③ Offenlegungstag: 10. 10. 85

⑤① Int. Cl. 4:  
**C 07 C 1/24**  
C 07 C 11/04  
C 07 C 41/09  
C 07 C 43/04

Behördeneigentlich

DE 34 12 482 A 1

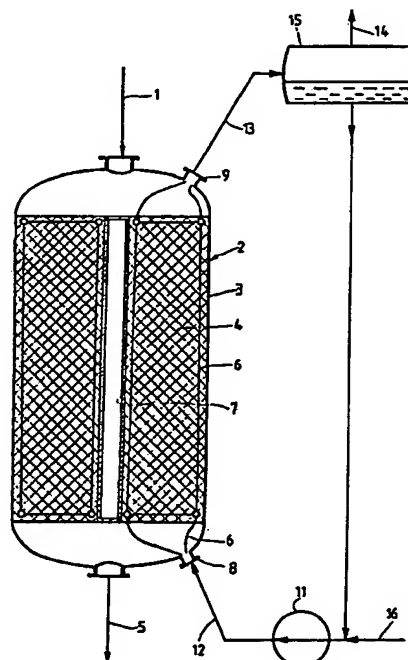
⑦① Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:  
Hildebrandt, Ullrich, Dipl.-Ing. Dr., 8023 Pullach, DE;  
Lahne, Ulrich, Dipl.-Ing., 8000 München, DE; Baldus,  
Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr., 8023 Pullach, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Reaktor zur katalytischen Dehydratisierung von Methanol und/oder Dimethyläther

Es wird ein Verfahren zur katalytischen Dehydratisierung von Methanol und/oder Dimethyläther bei Temperaturen oberhalb etwa 300°C beschrieben. Mindestens ein Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme wird durch ein Kühlmittel abgeführt, das durch in die Katalysatorschüttung 4 eingelagerten Rohre 6 geleitet wird. Als Kühlmittel wird Wasser, das mit einem Druck von mehr als 100 bar angewärmt und teilweise verdampft wird, oder Wasserdampf, der überhitzt wird, verwendet.



DE 34 12 482 A 1

1

5

(H 1330; H 1331)

H 84/38  
Fa/fl  
2.4.1984

10

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur katalytischen Dehydratisierung von Methanol und/oder Dimethyläther bei Temperaturen oberhalb etwa 300°C, bei dem mindestens ein Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch ein Kühlmittel abgeführt wird, das durch in die Katalysatorschüttung eingelagerte Rohre  
20 geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Kühlmittel Wasser mit einem Druck von mehr als 100 bar angewärmt und teilweise verdampft oder Wasserdampf überhitzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
25 das verdampfende Wasser mit einem Druck von höchstens 200 bar durch die Rohre (6) geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser oder der Wasserdampf mit einer  
30 Temperatur von höchstens 500°C durch die Rohre (6) geleitet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser oder der Wasserdampf  
35 mit einer Temperatur zwischen 310°C und 480°C durch die Rohre (6) geleitet wird.

- 1 5. Reaktor zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1  
mit einem Gehäuse, das eine Schüttung aus Katalysator-  
material enthält und eine Einlaßöffnung für ein reagie-  
rendes Fluid und eine Auslaßöffnung für reagiertes Fluid  
5 aufweist, sowie mit in der Katalysatorschüttung ange-  
ordneten Rohren, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre  
(6) mittelbar oder unmittelbar an eine Dampftrommel (15)  
angeschlossen sind.
- 10 6. Reaktor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Rohre (6) schraubenförmig gewickelt sind.

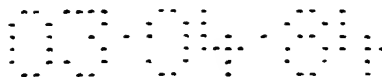
15

20

25

30

35



1

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

5

(H1330; H 1331)

H 84/38  
Fa/fl  
2.4.84

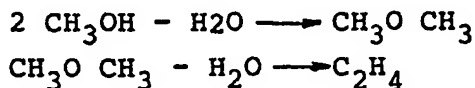
10

Verfahren und Reaktor zur katalytischen  
Dehydratisierung von Methanol und/oder  
Dimethyläther

- 15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Dehydratisierung von Methanol und/oder Dimethyläther bei Temperaturen oberhalb etwa 300°C, bei dem mindestens ein Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch ein Kühlmittel abgeführt wird, das durch in die Katalysator-  
20 schüttung eingelagerte Rohre geleitet wird, sowie einen Reaktor zur Durchführung des Verfahrens.

Die katalytische Dehydratisierung von Methanol und/oder Dimethyläther läuft gemäß der Reaktionsgleichungen

25



- ab. Die erste Reaktionsstufe, die Dehydratisierung von  
30 Methanol zu Dimethyläther, findet hauptsächlich im Temperaturbereich bis etwa 350°C statt, während bei höheren Temperaturen die Dehydratisierung von Dimethyläther einsetzt. Dabei entsteht als primäres Produkt Äthylen, das je nach Katalysator zu höheren Olefinen oder Paraffinen weiter  
35 reagiert.

1 Die beschriebenen Dehydratisierungsverfahren sind exotherm.  
Um unerwünschte Begleitreaktionen zu unterdrücken und um  
eine Beschädigung des Katalysators durch zu hohe Temperatu-  
ren zu vermeiden, muß die Reaktionswärme aus dem Reaktor  
5 abgeführt werden. Es ist in dieser Hinsicht bereits ein  
Verfahren zur Methanolspaltung bekannt geworden (DE-OS 32  
20 996), bei dem die Reaktionswärme mindestens teilweise  
unter Erzeugung von unter erhöhtem Druck stehendem Dampf  
abgeführt wird. Es ist jedoch in dieser Veröffentlichung  
10 darauf hingewiesen, daß die Direktkühlung des Reaktors  
durch Dampferzeugung erhebliche technische Schwierigkeiten  
bereitet. An den Wärmetauscherrohren im Reaktor treten  
thermische Spannungen auf, die zu Beschädigungen oder zu-  
mindest Materialermüdungen führen. Aus diesem Grund wird  
15 die Reaktionswärme auf indirektem Weg unter Zwischenschal-  
tung eines Wärmeträgers abgegeben. Der Wärmeträger, der  
beispielsweise eine Salzsäuremelze oder ein Quenchöl ist,  
wird durch die bei der Dehydratisierung entstehende Wärme  
aufgeheizt und anschließend in einem Dampferzeuger gegen  
20 unter Druck siedendes Wasser wieder abgekühlt.

Der Zwischenkreislauf erhöht die Aufwendigkeit des Ver-  
fahrens. Außerdem stellt der Zwischenkreislauf eine zu-  
sätzliche Quelle für mögliche Störungen dar, beispielswei-  
25 se durch Undichtigkeiten in dem Wärmetauschsystem zwischen  
dem Wärmeträger und dem Dampf.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Ver-  
fahren der eingangs genannten Art zu entwickeln, das  
30 ohne Zuhilfenahme eines Zwischenkreislaufs eine sichere  
Abführung der Reaktionswärme gewährleistet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß  
als Kühlmittel Wasser mit einem Druck von mehr als 100 bar  
35 angewärmt und teilweise verdampft oder Wasserdampf über-

1 hitzt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Wasser oder Wasserdampf unmittelbar, d.h. ohne Zwischenkreislauf, zur Abführung der Reaktionswärme verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, daß Wasser als Kühlmittel geeignet ist, sofern sein Druck oberhalb des angegebenen Mindestwertes liegen. Eine Beschädigung oder Materialermüdung an den Rohren, wie sie nach der bisher geltenden Meinung zu erwarten gewesen wäre, tritt beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine Abführung der Reaktionswärme aus der Reaktionszone ohne zusätzlichen Zwischenkreislauf. Dies hat zur Folge, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Anlagenkosten verbilligt, da die zusätzlichen Leitungen und das Wärmetauschsystem zwischen dem Wärmeträger- und dem Dampfsystem entfallen. Darüber hinaus verringert sich die Reparaturanfälligkeit der Anlage durch Ausschaltung einer möglichen Störquelle, so daß auch die Betriebskosten abnehmen und die Standzeit vergrößert wird.

Wegen der mit zunehmendem Druck abnehmenden Verdampfungswärme ist es von Vorteil, wenn das verdampfende Wasser mit einem Druck von höchstens 200 bar durch die Rohre geleitet wird.

Bei einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Wasser oder der Wasserdampf mit einer Temperatur von höchstens 500°C durch die Rohre geleitet. Bei höheren Kühlmitteltemperaturen würde eine Beschädigung des Katalysators auftreten.

Insbesondere ist es von Vorteil, wenn, wie weiter vorge-

1 schlagen wird, das Wasser oder der Wasserdampf mit einer Temperatur zwischen 310°C und 480°C durch die Rohre geleitet wird.

5 Aus Gründen der Selektivität soll im Dehydratisierungsbetrieb die Differenz zwischen Reaktions- und Kühlmitteltemperatur möglichst klein sein. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich zwischen 320°C bis 450°C. Andererseits darf die Kühlmitteltemperatur beim Regenerieren des Katalysators, das bei Temperaturen von etwa 500°C stattfindet, nicht zu niedrig sein, um den Kohlenstoffabbau sicherzustellen. Ein Reaktor zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist ein Gehäuse auf, das eine Schüttung aus Katalysatormaterial enthält und eine Einlaßöffnung für ein reagierendes Fluid und eine Auslaßöffnung für reagierendes Fluid aufweist, sowie in der Katalysatorschüttung angeordnete Rohre, und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre mittelbar oder unmittelbar an eine Dampftrommel angeschlossen sind.

20 Eine gleichmäßige Kühlung des Katalysators und eine besonders günstige Strömungszuführung mit geringen Druckverlusten des reagierenden Fluids läßt sich erreichen, wenn gemäß einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Reaktors die Rohre schraubenförmig gewickelt sind. Wärmedehnungen werden durch diese Anordnung der Rohre elastisch aufgenommen, so daß keine Beschädigungen durch Wärmedehnungen auftreten.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand von schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Hierbei zeigt die Figur 1 ein Flußdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens.

35

- 1 Einem Reaktor 2 wird über eine Leitung 1 ein reaktions-  
fähiges Gas zugeführt, das im wesentlichen Methanol,  
Dimethyläther oder eine Mischung hiervon enthält. Je nach  
der gewünschten Reaktion wird am Eingang des Reaktors  
5 die Temperatur des Gases auf über 300°C, vorzugsweise  
zwischen 300° und 450°C und der Druck des Gases zwischen  
1 und 20 bar eingestellt.

- Der Reaktor 2 enthält innerhalb eines Gehäuses 3 ein  
10 Katalysatorbett 4, beispielsweise eine Schüttung aus zeo-  
lithischem oder  $Al_2O_3$ -haltigem Katalysator.

- Das über Leitung 1 dem Reaktor zugeführte Gas durchströmt  
das Katalysatorbett 4 und reagiert am Katalysator. Wie  
15 bereits erwähnt, laufen abhängig vom Verfahrensdruck und  
der Verfahrenstemperatur verschiedene Reaktionen in dem  
Reaktor 2 ab. Bei Temperaturen unterhalb ca. 350°C liegt  
der Reaktionsschwerpunkt auf der Dehydratisierung von  
Methanol zu Dimethyläther, während bei Temperaturen zw-  
20 schen etwa 350 und 400°C und bei Verfahrensdrücken  
von etwa 20 bar hauptsächlich Benzin gebildet wird und  
zwar, je nach Zusammensetzung des Einsatzstromes, durch  
Dehydratisierung von Dimethyläther oder zweifache Dehy-  
dratisierung von Methanol unter Bildung von Dimethyläther  
25 als Zwischenprodukt.

- Bei Temperaturen zwischen etwa 380°C und 450°C und bei  
niedrigen Verfahrensdrücken (etwa 1 bar) wird hauptsäch-  
lich Äthylen gebildet, und zwar ebenfalls entweder aus  
30 Dimethyläther direkt oder aus Methanol unter Bildung  
von Dimethyläther als Zwischenprodukt. Die Reaktionspro-  
dukte werden unter Leitung 5 aus dem Reaktor 2 entnommen.

- Aufgrund der Überlagerung mehrerer Reaktionen ist es  
35 von entscheidender Bedeutung, daß die Temperatur in dem



1 Katalysatorbett 4 möglichst exakt auf vorbestimmten Werten gehalten wird. Da die Dehydratisierungsreaktionen exotherm ablaufen, muß die freiwerdende Wärmemenge mindestens zum Teil aus dem Katalysatorbett 4 abgeführt werden. Zu diesem  
5 Zweck sind im Katalysatorbett Rohre 6 angeordnet, die zur Führung eines Kühlmittels dienen. Die Rohre 6 sind schraubenförmig um ein Kernrohr 7 gewickelt. Ihre Enden sind in Rohrsammlern 8, 9 zusammengefaßt und aus dem Gehäuse 3 geführt.

10 In den Rohren 6 wird Wasser und/oder Wasserdampf als Kühlmittel geführt. Der Wasserdruck liegt erfindungsgemäß zwischen 100 und 200 bar. Die Kühlmitteltemperatur wird mit Vorteil etwa 20 bis 50° unter der jeweils herrschenden  
15 Reaktionstemperatur gewählt und liegt etwa zwischen 310 und 480°C. Die Kühlmitteltemperatur von bis zu 480°C wird während des Regenerierens des Katalysators gewählt, wobei Koksablagerungen auf den Katalysatorteilchen mit Luft abgebrannt werden.

20 Kesselspeisewasser wird mittels einer Kreislaufpumpe 11 über eine Zuleitung 12 dem Reaktor 2 zugeführt und nimmt beim Durchgang durch die Rohre 6 Reaktionswärme auf, wodurch das Katalysatorbett 4 gekühlt wird. Das dabei ent-  
25 stehende Dampf/Wasser-Gemisch wird dem Reaktor 2 über Leitung 13 entnommen. Der Dampf wird über Leitung 14 aus einer Dampftrommel 15 abgezogen, während das dort abgeschiedene Wasser dem Reaktor 2 wieder zugeführt wird, wobei dem Kreislaufwasser frisches Kesselspeisewasser 16 zuge-  
30 mischt wird. Das frische Kesselspeisewasser weist zweckmäßigerweise etwa denselben Druck wie das Kreislaufwasser auf. Seine Menge entspricht etwa derjenigen des über Leitung 12 abgezogenen Wasserdampfes. Seine Temperatur wird so gewählt, daß nach dem Mischen mit Kreislaufwasser  
35 die im Reaktor 2 benötigte Temperatur erreicht wird.

03-04-84

- 9 -

3412482

1 Anstatt Kesselspeisewasser kann dem Reaktor 2 Wasserdampf  
als Kühlmittel zugeführt werden, der in den Rohren 6  
überhitzt wird. Der Wasserdampf kann sowohl aus der Dampf-  
trommel 15 als auch aus einer anderen Dampfquelle stammen.

5

10

15

20

25

30

35

- 10 -  
- Leerseite -

11.  
Nummer: 34 12 482  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 1/24  
Anmeldetag: 3. April 1984  
Offenlegungstag: 10. Oktober 1985

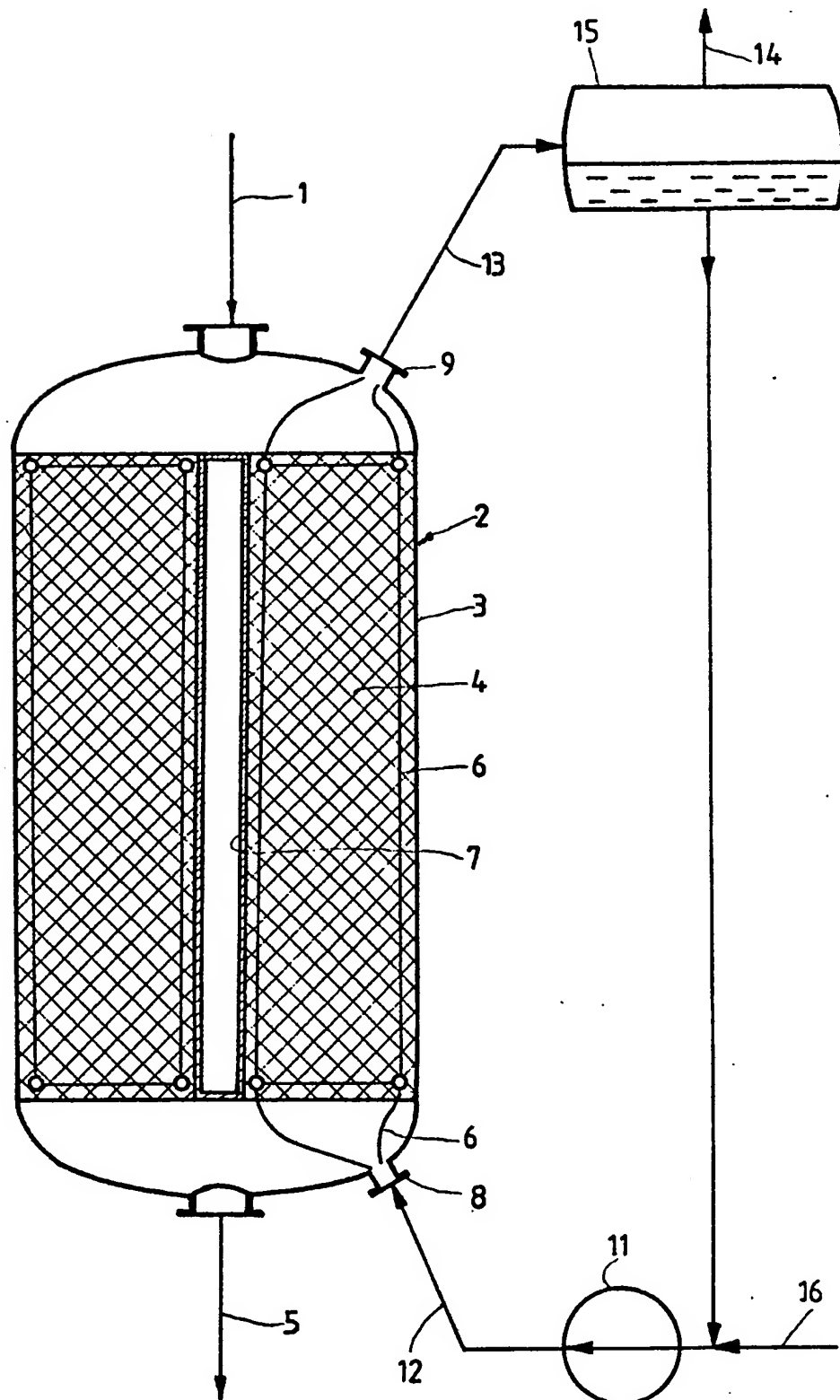


Fig.1